

# PHASE TRANSFORMATIONS IN $\text{LaNi}_{5-x}\text{Co}_x\text{-H}_2$ SYSTEM ( $x=0.2; 0.6; 1.0; 1.5$ AND $2.0$ )

Bulyk I.I.\*, Trostianchyn A.M., Synyushko V.G.<sup>(1)</sup>, Sokal'ska I.V.<sup>(1)</sup>

Karpenko Physico-Mechanical Institute of National Academy of Sciences of Ukraine,  
5 Naukova St., 79053 Lviv, Ukraine

<sup>(1)</sup> Ivan Franko National University of Lviv, 8 Kyryla i Mefodiya St., 79005 Lviv, Ukraine

## Introduction

The hydrogenation, disproportionation, desorption, recombination (HDDR) process has been extensively studied for a modification of the structure of alloys with the aim of improving their properties. The realization of the HDDR and its effect on characteristics of materials, including magnetic properties, are interesting both from a purely scientific standpoint and from the applied one [1]. This phenomenon takes place not only in ferromagnetic alloys but also in other intermetallic compounds in particular  $\text{ZrT}_2$  ( $T=\text{Cr, Mn, Fe, Co}$ ) [2] and  $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$  compounds [3].

The aim of the given work is establishing of the conditions and character of phase transformations in  $\text{LaNi}_{5-x}\text{Co}_x\text{-H}_2$  ( $x=0.2; 0.6; 1.0; 1.5$  and  $2.0$ ) system.

The process of interaction was studied by means of differential thermal analyses (DTA) with the measurement of pressure change in the temperature range 20-950 °C at the initial hydrogen pressure 0.1-5.0 MPa. The X-ray phase analysis of materials was carried out by XRD patterns recorded from DRON-4 diffractometer (with  $\text{Ni K}_\alpha$  radiation).

## Results and discussion

The heating of  $\text{LaNi}_{5-x}\text{Co}_x\text{-H}_2$  ( $x=0.2; 0.6; 1.0$ ) systems to 900-950°C is accompanied by formation of hydrides at low temperatures, their decomposition at 165-260 °C and following formation at 120-105 °C during cooling (Fig.1a). The type structure of the initial single phase compounds is not changed after treatment of the alloys at the indicated above conditions (Fig.2).

The heating of  $\text{LaNi}_{3.5}\text{Co}_{1.5}\text{-H}_2$  system ( $P_{\text{H}_2}=5.0$  MPa) to 880 °C with holding for 1.5 h leads to an amorphisation of the initial compound (Fig. 3b). Both a partial and full hydrogen desorption result in the recombination of amorphous products (Fig. 3c, d). A part of cobalt, as individual phase, remains at the given recombination conditions.

The heating of single phase  $\text{LaNi}_3\text{Co}_2$  compound in hydrogen to 810 °C with holding for 1.5 h leads to a start of disproportionation

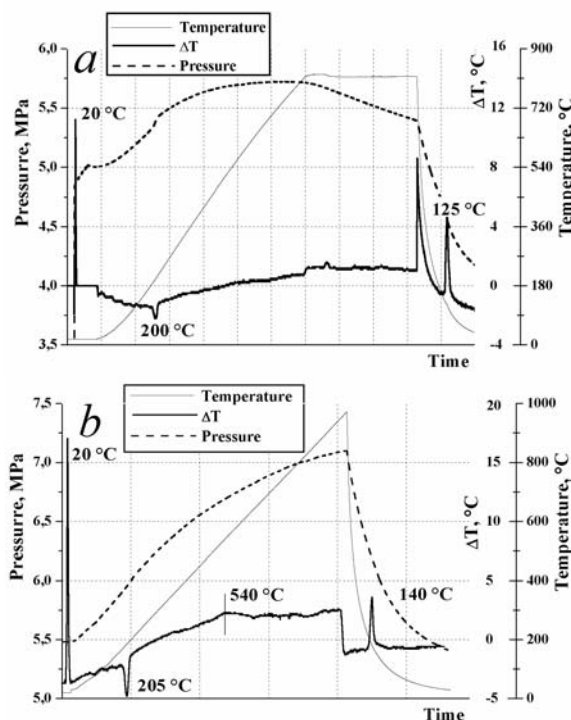


Fig. 1. The thermograms of heating of  $\text{LaNi}_{5-x}\text{Co}_x\text{-H}_2$  systems,  $x=1.5$  (a) and  $2.0$  (b).

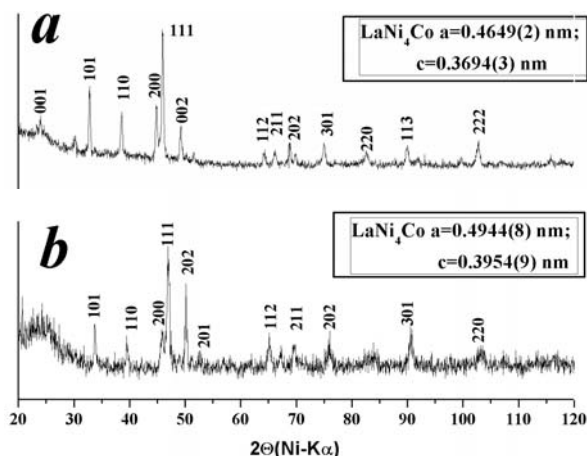


Fig. 2. XRD patterns of cast  $\text{LaNi}_4\text{Co}$  compound (a) and after heating and cooling in hydrogen (b).

(Fig. 4a) with the formation of lanthanum hydride and cobalt. The increase of temperature up to 955 °C results in amorphisation of the initial

compound (Fig. 4b). The desorption of hydrogen occurs in four stages with the maxima at 70, 16, 240 and 555 °C during heating of partial disproportionated compound in vacuum up to 880 °C.

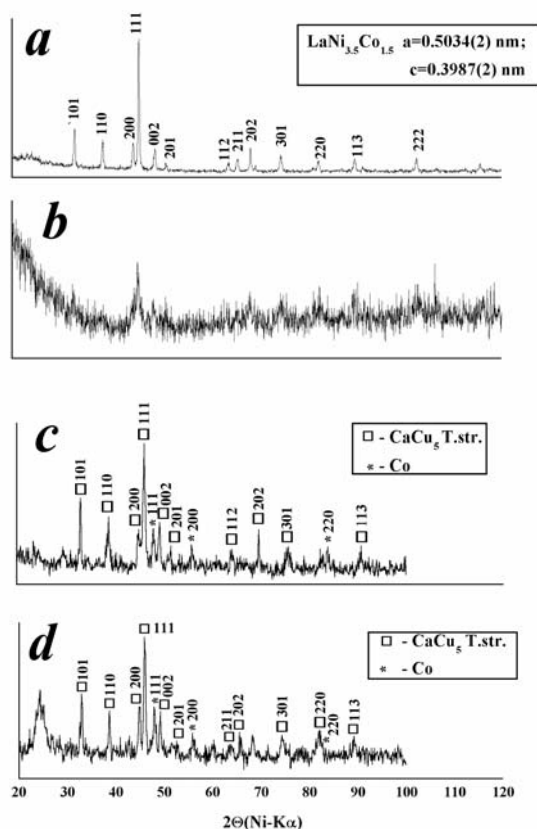


Fig 3. XRD patterns of  $\text{LaNi}_{3.5}\text{Co}_{1.5}$  compound: initial alloy (a); after heating in hydrogen to 880 °C and holding for 1.5 h (b), after heating in vacuum of amorphous products to 285 (c) and 940 °C (d); T.str. – type of structure.

The composition of the disproportionated products is not changed after partial hydrogen desorption at 330 °C (Fig. 4c). The full hydrogen desorption results in the formation of unknown phase.

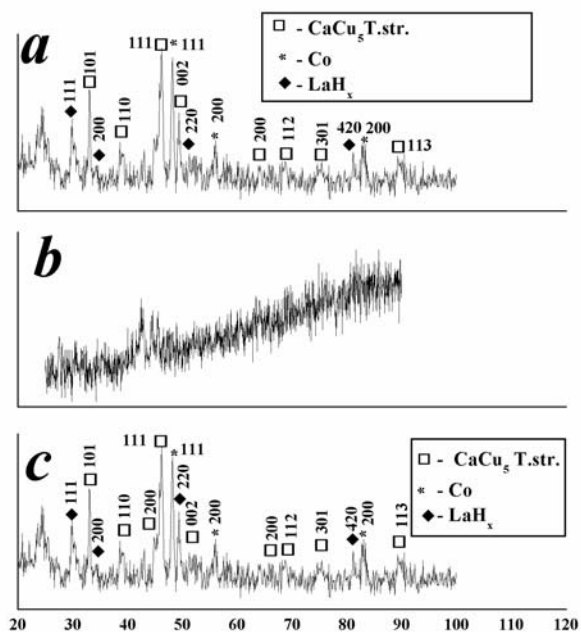


Рис. 4. XRD patterns of  $\text{LaNi}_3\text{Co}_2$  compounds: after heating in hydrogen to 810 °C and holding for 1.5 h (a), after heating in hydrogen to 955 °C (b), after heating in vacuum of disproportionation products to 330 (c).

### Conclusions

It was found that heating of  $\text{LaNi}_{5-x}\text{Co}_x$  ( $x=1.5$  and 2.0) compound in hydrogen to 810-950 °C at  $P_{\text{H}_2}=5.0$  MPa leads to a partial disproportionation, with the formation of lanthanum hydride and cobalt, or amorphisation.

### Reference

1. Honkura Y, Mishima C, Hamada N, Mitarai H. Anisotropic neo bonded magnets with high  $(\text{BH})_{\text{max}}$  Proc. 17<sup>th</sup> Int. Workshop on Rare Earth Magnets and their Applications. Newark, Delaware, USA, 2002. p.52-61.
2. Bulyk II, Basaraba YuB, Trostianchyn AM. Features of HDDR process in  $\text{ZrT}_2$  (T=Cr, Mn, Fe, Co) compounds Collected Abstracts 7<sup>th</sup> Int. Conf. on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds. Lviv, Ukraine, 2002. p.20.
3. Bulyk I.I, Trostianchyn A.M. The peculiarities of structural changes in lanthanum nickel aluminum alloys during heating in hydrogen. Phys.-chem. mechanical of materials. 2003. №1, p.29-34. (In Ukrainian).

# ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СИСТЕМЕ $\text{LaNi}_{5-x}\text{Co}_x\text{-H}_2$ ( $x=0,2; 0,6; 1,0; 1,5$ И $2,0$ )

Булык И.И. \*, Тростяничин А.М., Синюшко В.Г.<sup>(1)</sup>, Сокальская И.В.<sup>(1)</sup>

Физико-механический институт им.Г.В.Карпенко НАН Украины,  
ул.Наукова 5, Львов, 79601 Украина

<sup>(1)</sup> Львовский национальный университет им. И.Франко,  
ул. Кирилла и Мефодия 8, Львов, 79005 Украина

## Вступление

Процесс гидрирования, диспропорционирования, десорбции, рекомбинации (ГДДР) интенсивно изучается для модификации структуры сплавов с целью улучшения их свойств. Реализация ГДДР и его влияние на характеристики материалов, в частности магнитных, вызывает как научный, так и практический интерес [1]. Это явление имеет место не только в ферромагнитных сплавах, но и в других соединениях, а именно  $\text{ZrT}_2$  ( $T=\text{Cr, Mn, Fe, Co}$ ) [2] и  $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$  [3].

Цель данной работы - исследование фазовых превращений в системе  $\text{LaNi}_{5-x}\text{Co}_x\text{-H}_2$ ,  $x=0,2; 0,6; 1,0; 1,5$  и  $2,0$ .

Процесс взаимодействия исследовали, используя дифференциальный термический анализ (ДТА) и измеряя изменение давления в диапазоне температур от комнатной до  $950^\circ\text{C}$  при начальном давлении водорода  $\approx 5,0$  МПа. Фазово-структурные исследования материалов (РФА) проводили методом снятия порошковых дифрактограмм на дифрактометре ДРОН-4 с использованием  $\text{Ni K}\alpha$ -излучения.

## Результаты и обсуждение

Нагрев систем  $\text{LaNi}_{5-x}\text{Co}_x\text{-H}_2$ ,  $x=0,2; 0,6; 1,0$  до  $900\text{-}950^\circ\text{C}$  сопровождается образованием гидридов при низких температурах, их разложением при  $165\text{...}260^\circ\text{C}$  и повторным образованием при  $120\text{...}105^\circ\text{C}$  во время охлаждения (рис.1а). После обработки сплавов при указанных условиях структура исходной фазы сохраняется (рис.2).

Нагрев системы  $\text{LaNi}_{3,5}\text{Co}_{1,5}\text{-H}_2$  ( $P_{\text{H}_2}=5,0$  МПа) до  $880^\circ\text{C}$  с выдержкой 1,5 часа приводит к аморфизации исходного сплава (рис. 3б). Как частичное, так и полное выделение водорода нагревом в вакууме заканчивается рекомбинацией аморфных продуктов (рис. 3с, д). При данных условиях рекомбинации сохраняется часть кобальта в качестве отдельной фазы.

Нагрев однофазного соединения  $\text{LaNi}_3\text{Co}_2$  в водороде до  $810^\circ\text{C}$  с выдержкой 1,5 часа приводит к началу его диспропорционирования

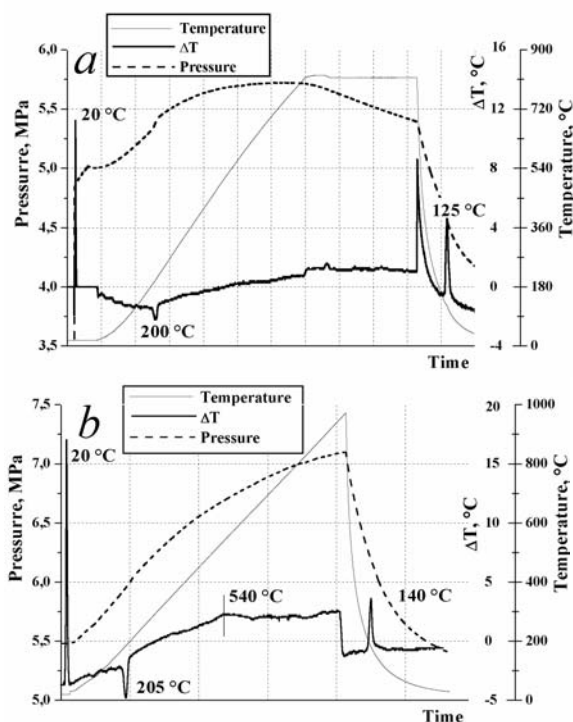


Рис. 1. Термограммы нагрева систем  $\text{LaNi}_{5-x}\text{Co}_x\text{-H}_2$ ,  $x=1,5$  (a) и  $2,0$  (b).

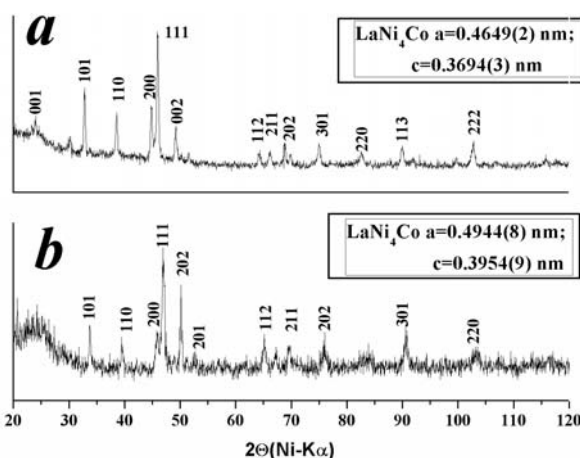


Рис. 2. Дифрактограммы литого соединения  $\text{LaNi}_4\text{Co}$  (a) и после его нагрева и охлаждения в водороде (b).

(рис. 4а) с выделением гидрида лантана и кобальта. Повышение температуры до 955 °С приводит к аморфизации исходного соединения (рис. 4б). Во время нагрева в вакууме частично диспропорционированного сплава до 880 °С водород выделяется в четыре этапа с максимумами при 70, 16, 240 и 555 °С.

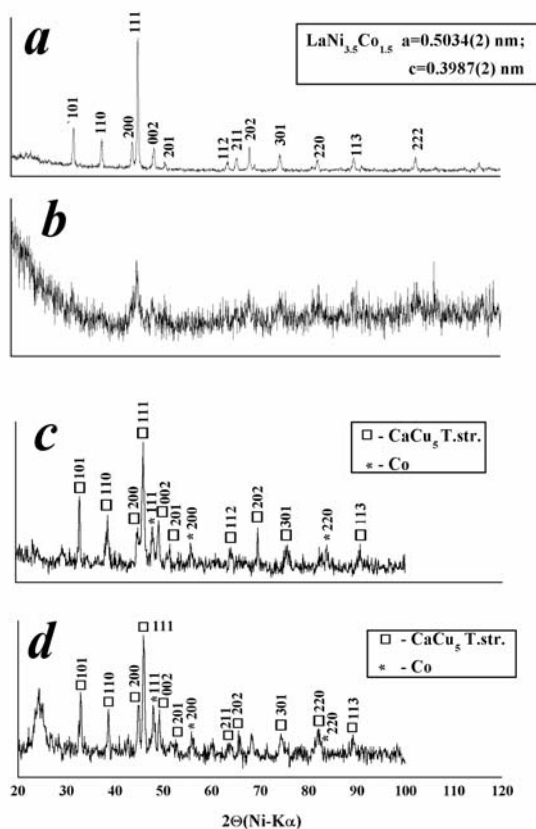


Рис. 3. Дифрактограммы соединений  $\text{LaNi}_{3,5}\text{Co}_{1,5}$ : исходного соединения (а); после нагрева в водороде до 880 °С и выдержки 1,5 часа (б); после нагрева в вакууме аморфных продуктов до 285 (с) и 940 °С (д); T.str. – структурный тип.

После частичной десорбции водорода при 330 °С состав продуктов диспропорционирования не изменился (рис. 4с).

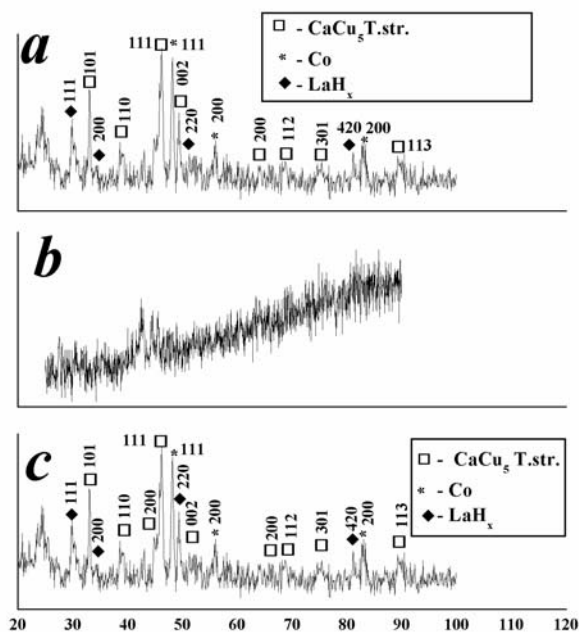


Рис. 4. Дифрактограммы соединения  $\text{LaNi}_3\text{Co}_2$ : после нагрева в водороде до 810 °С и выдержки 1,5 часа (а), после нагрева в водороде до 955 °С (б), после нагрева в вакууме продуктов диспропорционирования до 330 °С (с).

## Выводы

Соединение  $\text{LaNi}_{5-x}\text{Co}_x$ ,  $x=1,5$  и  $2,0$  во время нагрева до 810-950 °С при  $P_{\text{H}_2}=5,0$  МПа частично диспропорционирует на гидрид лантана и кобальт или аморфизуется.

## Литература

- Honkura Y, Mishima C, Hamada N, Mitarai H. Anisotropic neo bonded magnets with high  $(\text{BH})_{\text{max}}$  Proc. 17<sup>th</sup> Int. Workshop on Rare Earth Magnets and their Applications. Newark, Delaware, USA, 2002. p.52-61.
- Bulyk II, Basaraba YuB, Trostianchyn AM. Features of HDDR process in  $\text{ZrT}_2$  (T=Cr, Mn, Fe, Co) compounds Collected Abstracts 7<sup>th</sup> Int. Conf. on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds. Lviv, Ukraine, 2002. p.20.
- Булык И.И., Тростянчин АМ. Особенности структурных изменений в лантано-никелево-алюминиевых сплавах во время нагревания в водороде. Физ.-хим. механика материалов. 2003. №1, p.29-34.